

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010150444

WPI Acc No: 1995-051696/199507

**Liquid hair cosmetic compsn. having excellent style retention - comprises
silicone-contg. polycarboxylic acid hair styling copolymer with vinyl
polymeric backbone with silicone-contg. macromer grafted on,
non-silicone-contg. hair styling resin and a carrier**

Patent Assignee: PROCTER & GAMBLE CO (PROC)

Inventor: CHAMBERS G; DODSWORTH E L; MARCHANT P J; SKIBA W T; WELCH R J

Number of Countries: 025 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9500108	A1	19950105	WO 94US5253	A	19940511	199507 B
AU 9469101	A	19950117	AU 9469101	A	19940511	199522
BR 9406849	A	19960416	BR 946849	A	19940511	199622
			WO 94US5253	A	19940511	
EP 723433	A1	19960731	WO 94US5253	A	19940511	199635
			EP 95904335	A	19940511	
JP 8511800	W	19961210	WO 94US5253	A	19940511	199710
			JP 95502799	A	19940511	
CN 1129396	A	19960821	CN 94193095	A	19940511	199751
MX 198830	B	20000929	MX 944635	A	19940617	200211

Priority Applications (No Type Date): GB 9312629 A 19930618

Cited Patents: US 4693935; US 4728571; US 5106609; US 5120531

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9500108	A1	E	31	A61K-007/11	
Designated States (National): AU BR CA CN JP KR US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
AU 9469101	A			A61K-007/11	Based on patent WO 9500108
BR 9406849	A			A61K-007/11	Based on patent WO 9500108
EP 723433	A1	E		A61K-007/11	Based on patent WO 9500108
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE					
JP 8511800	W		28	A61K-007/11	Based on patent WO 9500108
CN 1129396	A			A61K-007/11	
MX 198830	B			A61K-007/11	

Abstract (Basic): WO 9500108 A

A liquid hair cosmetic compsn. comprises: (a) 0.1-10 wt.% (acid basis) of a silicone-contg. polycarboxylic acid hair styling copolymer having a vinyl polymeric backbone and having grafted to the backbone a silicone-contg. macromer of a wt. average mol.wt. of 1,000-50,000; (b) 0.01-10 wt.% of a non-silicone contg. hair styling resin; and (c) a suitable carrier. Also claimed is a liquid hair cosmetic prod.

Pref. the silicone-contg. macromer is of formula $X(Y)_nSi(R)_3-mZ_m$ (I), where X = vinyl gp.; Y = divalent linking gp.; R = H, alkyl, aryl, alkylamino, trialkylsiloxy or alkoxy; Z = monovalent siloxane polymeric moiety of number average mol.wt. of at least 500; n = 0 or 1; and m = 1-3.

USE - The compsn. is esp. useful for hair styling.

ADVANTAGE - The compsns. provide excellent style retention; impart

hair conditioning effect, have a non-sticky hair feel, are easily brushed out and at the same time have stable prod. and viscosity characteristics, and remain fully stable under long term and stressed temp. storage.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A26; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/11

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-511800

(43)公表日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I
A 6 1 K 7/11 8615-4C A 6 1 K 7/11

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平7-502799
(86) (22)出願日 平成6年(1994)5月11日
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)12月18日
(86)国際出願番号 PCT/US94/05253
(87)国際公開番号 WO95/00108
(87)国際公開日 平成7年(1995)1月5日
(31)優先権主張番号 9312629. 0
(32)優先日 1993年6月18日
(33)優先権主張国 イギリス (GB)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, J P, KR, US

(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ (番地なし)
(72)発明者 ウェルチ, ローズマリー ジェーン
イギリス国サリー、ソーンクロフト、エン
グルフィールド、グリーン、15
(72)発明者 マーチャント, フィリップ ジョン
イギリス国サリー、イーガン、ウォリッ
ク、アベニュー、111
(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヘア化粧品組成物

(57)【要約】

a) ビニルポリマー主鎖とその主鎖にグラフト化された重量平均分子量約1000~約50,000のシリコーン含有マクロマーを有するシリコーン含有ポリカルボン酸ヘアスタイリングコポリマー約0.1~約10重量% (酸ベース) ; b) 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂約0.01~約10重量% ; 及びc) ヘアへの適用に向けたキャリアを含む残部を含んでなる液体ヘア化粧品組成物。液体ヘア化粧品製品は、ブラッシングの容易性及び改善された透明性に加えて、優れたヘアスタイリング及び感触特性を示す。

【特許請求の範囲】

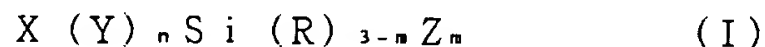
1. (a) ビニルポリマー主鎖とその主鎖にグラフト化された重量平均分子量約1000～約50,000のシリコーン含有マクロマーを有するシリコーン含有ポリカルボン酸ヘアスタイリングコポリマー約0.1～約10重量%（酸ベース）；

(b) 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂約0.01～約10重量%；

及び

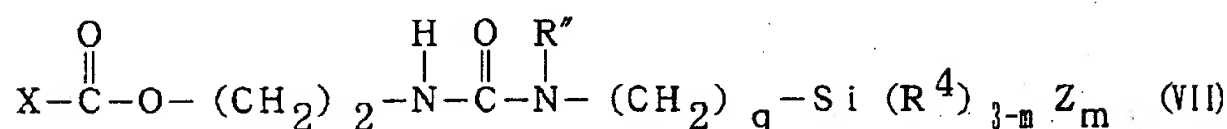
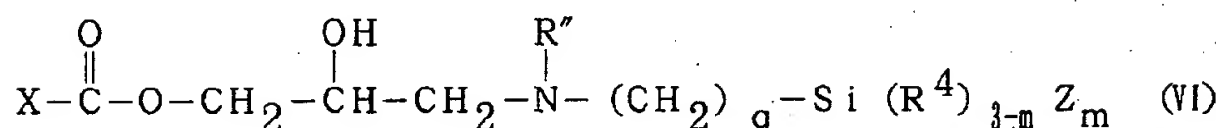
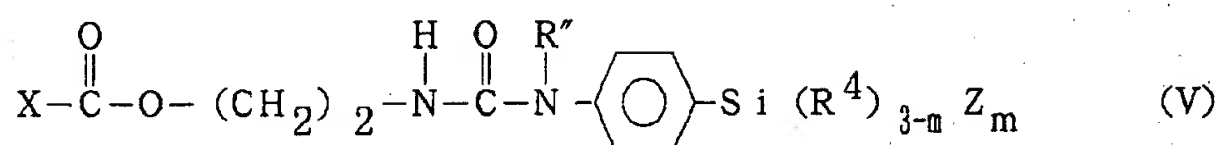
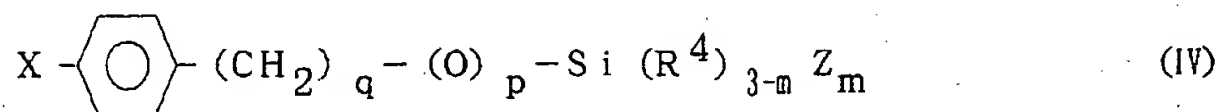
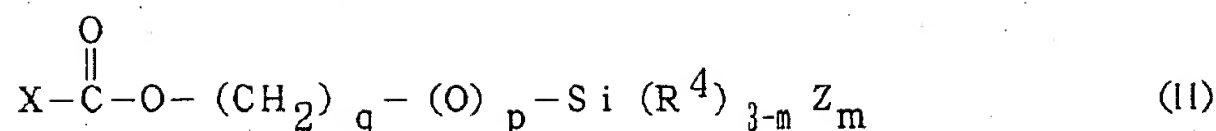
(c) ヘアへの適用に向けたキャリアを含む残部；
を含んでなる液体ヘア化粧品組成物。

2. シリコーン含有マクロマーが下記一般式（I）を有する：



（上記式中Xはビニル基である；Yは二価結合基である；Rは水素、アルキル、アリール、アルキルアミノ、トリアルキルシロキシ又はアルコキシである；Zは少くとも約500の数平均分子量を有する一価のシロキサンポリマー部分である；nは0又は1である；mは1～3の整数である）、請求項1に記載の液体ヘア化粧品組成物。

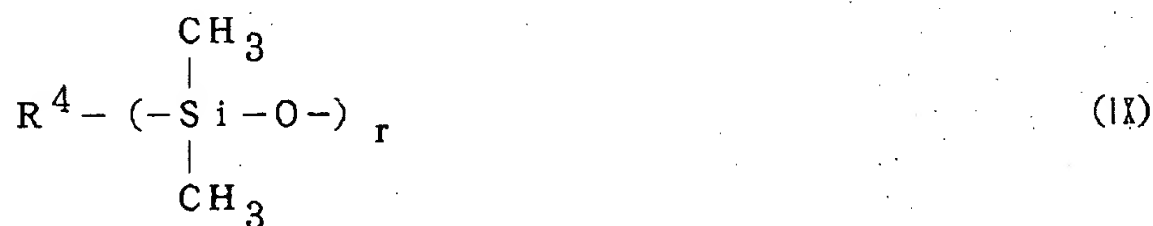
3. シリコーン含有コポリマーが、親水性カルボキシレート含有極性モノマー（B）、Bと共重合しうる任意の親油性低極性ラジカル重合性ビニルモノマー（A）と、ポリジメチルシロキサンに基づき1000～50,000、好ましくは5000～40,000の重量平均分子量を有するシリコーン含有マクロマー（C）からなる10,000～1,000,000の重量平均分子量を有し；マクロマー（C）が下記一般式（II～VII）を有する1以上のモノマーから選択され：



〔上記式中 m は1、2又は3である； p は0又は1である； R'' はアルキル又は水素である； q は2～6の整数である； X は以下である：



(R^1 は水素又は $-\text{COOH}$ である； R^2 は水素、メチル又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ である)； Z は以下である：



(R^4 はアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アリール又はヒドロキシルである； r は5～700の整数である)；シリコン含有コポリマーが0～98%モノマーA、1～98%モノマーB及び0.1～50%モノマーCからなる、請求項1又は2に記載の液体ヘア化粧品組成物。

4. シリコーン含有コポリマーが5～92重量%モノマーA、7.5～80重量%モノマーB及び0.1～50%モノマーCからなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

5. モノマーAが $C_1 - C_{18}$ アルコールのアクリル酸エステル、 $C_1 - C_{18}$ アルコールのメタクリル酸エステル、スチレン、ポリスチレンマクロマー、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン、 α -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、ブタジエン、シクロヘキサジエン、エチレンプロピレン、ビニルトルエン及びそれらの混合物から選択され、好ましくはメタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル及びそれらの混合物から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

6. モノマーBがアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸の半エステル、クロトン酸、イタコン酸及びそれらの混合物から選択され、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸及びそれらの混合物から選択される、請求項1～5のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

7. シリコーン含有マクロマーが $p = 0$ 及び $q = 3$ 、 $m = 1$ 、 $R^4 = \text{アルキル}$ 、 $R^1 = \text{水素}$ 、 $R^2 = \text{メチル}$ の一般式 (II) を有する、請求項3～6のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

8. シリコーン含有コポリマーが：

アクリル酸／メタクリル酸*n*-ブチル／ポリジメチルシロキサン (PDMS)

マクロマー - 20, 000mw (10/70/20)

アクリル酸／メタクリル酸イソブチル／PDMSマクロマー - 20, 000mw
(20/60/20).

アクリル酸／メタクリル酸イソブチル／PDMSマクロマー - 20, 000mw
(10/70/20)

アクリル酸／メタクリル酸メチル／PDMSマクロマー - 20, 000mw
(40/40/20)

アクリル酸／メタクリル酸イソプロピル／PDMSマクロマー -

20,000mw (25/65/15)

アクリル酸／メタクリル酸メトキシエチル／PDMSマクロマー -

20,000mw (60/25/15)

アクリル酸／PDMSマクロマー - 20,000mw (80/20)

及びそれらの混合物から選択される、請求項1～7のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

9. シリコーン含有ヘアスタイリングコポリマーが90,000～300,000の範囲内の分子量を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

10. 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂がアニオン系、ノニオン系、両性、カチオン系ポリマー物質又はそれらの混合物、好ましくはアニオン系又は両性ポリマー物質である、請求項1～9のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

11. 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂が約40,000～約150,000の分子量を有し、ヘア化粧品キャリア系に溶解又は分散しうる、請求項1～10のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

12. 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂がオクチルアクリルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリビニルメチ

ルエーテル／無水マレイン酸コポリマー、ポリビニルピロリドン (PVP)、PVP／酢酸ビニル (VA) コポリマー及びそれらの混合物から選択される、請求項1～11のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

13. シリコーン含有ヘアスタイリングコポリマー対非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂の比率が約1000:1～約1:1000、好ましくは約100:1～約1:100、更に好ましくは約10:1～約1:10、特に約5:1～約1:5である、請求項1～12のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

14. シリコーン含有ヘアスタイリングコポリマーのレベルが約0.5～約

8重量%、好ましくは約1～約6%である、請求項1～13のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

15. 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂のレベルが約0.05～約8重量%、好ましくは約0.1～約4%である、請求項1～14のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

16. シリコーン含有ヘアスタイリングポリマー及び非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂の総レベルが約0.11～約20重量%、好ましくは約0.5～約15%、更に好ましくは約1～約10%である、請求項1～15のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

17. ヘアスプレー組成物と、ヘアスプレー組成物を含有及びスプレーするスプレーディスペンサー手段からなり、ヘアスプレー組成物が：

(a) ビニルポリマー主鎖とその主鎖にグラフト化された重量平均分子量約1000～約50,000のシリコーン含有マクロマーを有するシリコーン含有ポリカルボン酸ヘアスタイリングコポリマー約0.1～約10重量% (酸ベース)；

(b) 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂約0.01～約10重量%；

及び

(c) ヘアへの適用に向けたキャリアを含む残部；
を含んでなる液体ヘア化粧品製品。

【発明の詳細な説明】

ヘア化粧品組成物

技術分野

本発明はヘア化粧品組成物に関する。更に詳しくは、本発明はシリコーングラフト化ヘアスタイリングポリマー及び非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂を含有した液体ヘア化粧品組成物に関する。

発明の背景

ヘアを特定の形状に留めたいという希望は広くもたれている。これを行う一般的な方法はヘア、典型的には湿った又は乾燥したヘアにヘアスタイリング又は“セッティング”組成物を適用することである。これらの組成物は一時的なセッティング効果を示し、水及び／又はシャンプーで除去されるべきである。セッティング効果を示すために組成物で用いられる物質は、通常ムース、ゲル、ローション又はスプレーの形で適用される。

高レベルのスタイル保持又は維持は、典型的にはスプレーとして適用されるヘアスタイリング組成物から期待されている。スタイル保持は、典型的にはナショナル・スターチ (National Starch) 供給のアンホマー (AMPHOMER) (RTM) と G A F 供給のガントレズ (GANTREZ) S P 2 2 5 (RTM) のような樹脂の使用により行われる。市販ヘアスプレー製品で用いられるように、これらの樹脂は通常約 40,000 ~ 約 150,000 の重量平均分子量を有している。このような樹脂がポンプ及びエアゾールヘアスプレー中に配合された場合、それらは優れたスタイル保持特性を示すことができる。しかしながら、このような樹脂はヘア感の面で欠点があることがわかり、特に粘着ヘア感を示すことがある。

シリコーンマクロマー部分を有するある中和性ポリマーはヘアに良好なスタイル保持効果を示し、しかも改善されたヘア感を示せることが知られている。換言すれば、このようなシリコーンマクロマー含有ポリマーは、非シリコーンヘア固定ポリマーに本来伴う粘着ヘア感なしに、従来の非シリコーン含有樹脂にはない柔軟性及びコンディショニングの触感をヘアに付与することができる。シリコーンマクロマー含有ヘアスタイリングポリマー及びそれらを含有した処方、例え

ば1991年1月11日付で発行されたHayamaらのEP-A-0,408,311、1991年10月29日付で発行されたSuzukiらのUS-A-5,061,481、1992年4月21日付で発行されたBolichらのUS-A-5,106,609、1992年3月31日付で発行されたBolichらのUS-A-5,100,658、1992年3月31日付で発行されたAnsher-JacksonらのUS-A-5,100,657及び1992年4月14日付で発行されたBolichらのUS-A-5,104,646の各明細書で開示されている。シリコンマクロマー含有ヘアスタイリングポリマーの少なくとも部分的な中和がヘアスタイリング組成物でその有用性を最大にするために必要であることも知られている。典型的には、シリコングラフト化コポリマーは無機又は有機双方の中和剤あるいはそれらの混合物で中和できる。

このため、優れたスタイル保持性を示し、ヘアコンディショニング効果を付与し、非粘着性ヘア感を有し、容易にブラッシングでき、同時に安定な製品及び粘度特徴を有し、長期でストレスのかかる温度貯蔵下において十分に安定なままであるヘアスタイリング組成物について必要性が存在する。

従来のヘアスタイリング樹脂を含有した液体ヘア化粧品組成物にこのようなシリコン含有コポリマーを低レベルで加えれば、優れたヘア感性能を付与し、しかも従来の樹脂に伴う良好なスタイル保持性を留めることがわかった。換言すれば、比較的低レベルでシリコン含有コポリマーを加えると、その嵩保持特徴を妨げずに、従来の樹脂の粘着ヘア感否定面を減少又は消失させる。

発明の要旨

本発明の一面によれば、

(a) ビニルポリマー主鎖とその主鎖にグラフト化された重量平均分子量約1000～約50,000のシリコン含有マクロマーを有するシリコン含有ポリカルボン酸ヘアスタイリングコポリマー約0.1～約10重量% (酸ベース) ;

(b) 非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂約0.01～約10重量% ;

及び

(c) ヘアへの適用に向けたキャリアを含む残部；
を含んでなる液体ヘア化粧品組成物が提供される。

本発明で有用な組成物は、シリコーン含有ヘアスタイリングコポリマー及び非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂の組合せからなる。全ヘアスタイリング剤（シリコーン及び非シリコーン）は、好ましくは約0.11～約20重量%、更に好ましくは約0.5～約15%、特に約1～約10%のレベルで存在する。本発明の別の好ましい態様において、シリコーン含有コポリマー対非シリコーン含有樹脂の重量比は約1000：1～約1：1000、好ましくは約100：1～約1：100、更に好ましくは約10：1～約1：10、特に約5：1～約1：5である。

本発明の必須及び任意成分は以下で記載されている。すべてのレベル及び比率は他で指摘されないかぎり組成物重量ベースによる。

シリコーン含有コポリマー

本発明の組成物は約0.1～約10.0%、好ましくは約0.5～約8.0%、特に約1～約6%の特別に規定されるシリコーン含有コポリマーを含有している。本発明の独特なヘアコンディショニング及びヘアセッティング特徴を示して、非シリコーン含有樹脂成分の感触特徴を変えるように作用するのは、これらのポリ

マーである。そのポリマーは好ましくは約10,000～約1,000,000、好ましくは約30,000～約300,000、更に好ましくは約90,000～約300,000の重量平均分子量を有し、好ましくは少くとも約-20℃のT_gを有する。本発明で用いられる略号“T_g”は非シリコーン主鎖のガラス転移温度に関し、略号“T_m”はこのような転移が所定ポリマーに存在するならば非シリコーン主鎖の結晶融点に関する。

本発明による組成物で利用されるポリマーの分子量及び分子量分布は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により決められる。實際上、ポリマーはそれらの独特な性質を生じる分子量種の分布からなる。分子の分離は、示差屈折率検出器及び示差粘度計と共に、架橋ポリスチレン-ジビニルベンゼンカラム（MW

範囲 $=100\sim10^7$)を用いて、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により行われる。一般検量曲線が既知分子量 (MW) 及び分子量分布 (MWD) の単分散ポリスチレン標準から作成される。所定ポリマーのMW及びMWDは検量線と比較した濃度及び粘度応答に基づき決められる。

好ましいポリマーは、好ましくは約 -20°C 以上の T_g を有するビニルポリマー主鎖と、その主鎖にグラフト化された約 $1000\sim$ 約 $50,000$ 、好ましくは約 $5000\sim$ 約 $40,000$ 、最も好ましくは約 $10,000\sim$ 約 $20,000$ の重量平均分子量を有するシリコーン含有マクロマーからなる。そのポリマーは、それが最終ヘアケア組成物中に処方されて、乾燥されたとき、ポリマー相がシリコーン含有マクロマーを含有した不連続相と主鎖を含有した連続相に分離するようなポリマーである。この相分離性質は望ましいヘアコンディショニング及びセッティング効果を生じるポリマーの特別な配向性をヘアで示すと考えられる。

その最も広い面において、本出願で利用されるコポリマーは親水性カルボキシレート含有モノマー (B) 及び場合により親油性モノマー (A) と一緒にシリコーン含有モノマー (以下、Cとして記載される) からなる。

有用なコポリマーの例及びそれらの製法は、1987年9月15日付で発行されたMazurekのUS-A-4,693,935及び1988年3月1日付で発行されたClemensらのUS-A-4,728,571明細書で詳細に記載されている。これらのコポリマーは上記のようなモノマーA、B及びCからなる。好ましい態様において、Aは少なくとも1つのラジカル重合性ビニルモノマーからなり、BはAと共重合しうる少なくとも1つの強化モノマーからなり、約 -20°C 以上の T_g 又は T_m を有するカルボキシレート含有モノマー及びマクロマーからなる群より選択される。Bはコポリマー中で全モノマーの約98%以内、好ましくは約80%以内、更に好ましくは約30%以内である。モノマーCはコポリマー中で全モノマーの約0.1 \sim 約50.0%である。

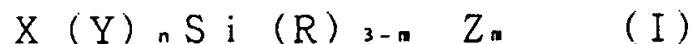
A (疎水性) モノマーの代表例はメタノール、エタノール、メトキシエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-

プロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、t - ブタノール (2 - メチル - 1 - プロパノール)、シクロヘキサノール、ネオデカノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、3 - ヘプタノール、ベンジルアルコール、2 - オクタノール、6 - メチル - 1 - ヘプタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキサノール、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、1 - ドデカノール、1 - ヘキサデカノール、1 - オクタデカノール等のような $C_1 - C_{18}$ アルコールのアクリル又はメタクリル酸エステル (アルコールは約 1 ~ 18 の炭素原子を有し、炭素原子の平均数は約 4 ~ 12 である) ; スチレン; ポリスチレンマクロマー; 酢酸ビニル; 塩化ビニル; 塩化ビニリデン; プロピオン酸ビニル; α -

メチルスチレン; t - ブチルスチレン; ブタジエン; シクロヘキサジエン; エチレン; プロピレン; ビニルトルエン; それらの混合物である。好ましい A モノマーにはメタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル及びそれらの混合物がある。

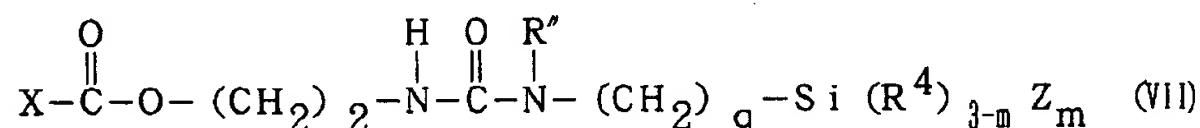
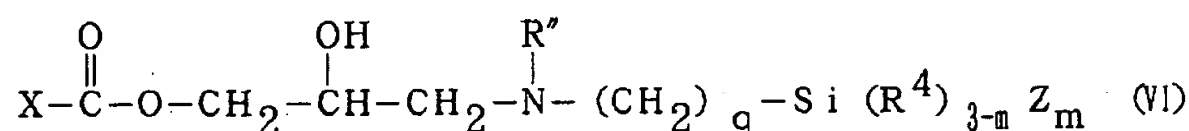
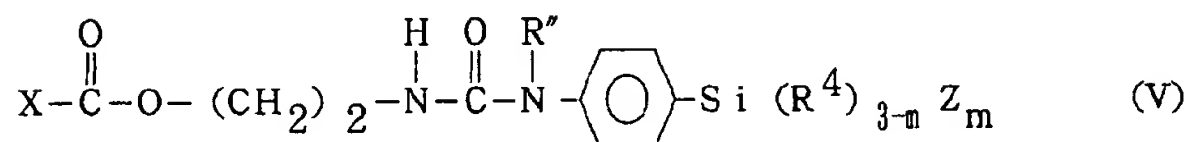
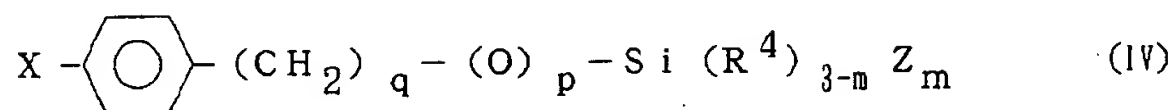
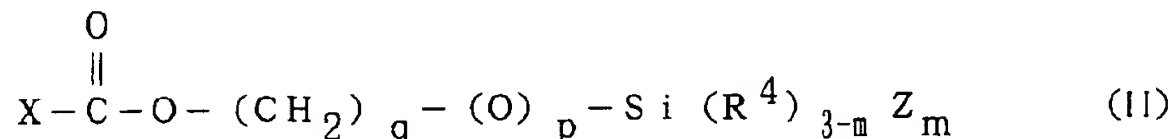
カルボキシル部分を有する B (親水性) 中和性モノマーの代表例にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸の半エステル、クロトン酸及びイタコン酸がある。好ましい B モノマーにはアクリル酸、メタクリル酸及びそれらの混合物がある。

C モノマーは、好ましくは下記一般式 (I) を有する:



上記式中 X は A 及び B モノマーと共重合しうるビニル基である; Y は二価結合基である; R は水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、アリール、アルキルアミノ、トリ ($C_1 - C_4$ アルキル) シロキシ又は $C_1 - C_4$ アルコキシである; Z は一価のシロキサンポリマー部分である; n は 0 又は 1 である; m は 1 ~ 3 の整数である。C は少

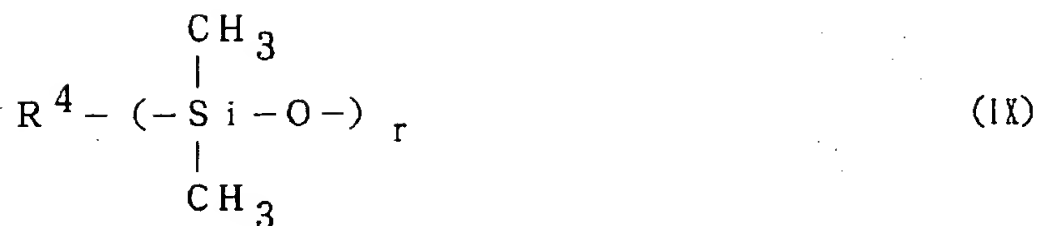
くとも500、好ましくは1000~50,000の数平均分子量を有する。好ましくは、Cモノマーは下記一般式(II-VII)を有する1以上のモノマーから選択される：



これらの構造において、 m は1、2又は3である（好ましくは $m=1$ ）； p は0又は1である； R'' はアルキル又は水素である； q は2~6の整数である； X は以下である：



R^1 は水素又は $-\text{COOH}$ である（好ましくは、 R^1 は水素である）； R^2 は水素、メチル又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ である（好ましくは、 R^2 はメチルである）； Z は以下である：



R^4 はアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アリール又はヒドロキシルである（好ましくは、 R^4 はメチルである）； r は5～700、好ましくは50～500、更に好ましくは150～300の整数である。上記の中では、式IIが特

に $p = 0$ 及び $q = 3$ のとき好ましい。

本発明で利用されるポリマーは、通常0～約98%（好ましくは約5～約92%、更に好ましくは約50～約90%）のモノマーA、約1～約98%（好ましくは約7.5～約80%）のモノマーB、及び約0.1～約50%（好ましくは約0.5～約40%、最も好ましくは約2～約25%）のモノマーCからなる。A及びBモノマーの組合せは、好ましくはポリマーの約50.0～約99.9%（更に好ましくは約60～約99.5%、最も好ましくは約75～約98%）である。

本発明で使用上好ましいシリコン含有コポリマーは：

アクリル酸／メタクリル酸 n -ブチル／ポリジメチルシロキサン（PDMS）

マクロマー - 分子量（mw）20,000（10／70／20 w/w/w）

アクリル酸／メタクリル酸イソブチル／PDMSマクロマー - 20,000mw
（20／60／20 w/w/w）

アクリル酸／PDMSマクロマー - 20,000mw（80／20 w/w）

アクリル酸 t -ブチル（tBA）／アクリル酸（AA）／PDMSマクロマー -
10,000mw（60／20／20）

アクリル酸／メタクリル酸イソブチル／PDMSマクロマー - 20,000mw
（10／70／20）

アクリル酸／メタクリル酸メチル／PDMSマクロマー - 20,000mw
（40／40／20）

アクリル酸／メタクリル酸イソプロピル／PDMSマクロマー -

20,000mw (25/65/15)

アクリル酸/メタクリル酸メトキシエチル/PDMSマクロマー -

20,000mw (60/25/15)

アクリル酸/PDMSマクロマー - 20,000mw (80/20)

及びそれらの混合物から選択される。

上記シリコーン含有コポリマーは、シリコーン又はポリシロキサン含有モノマーと非シリコーン又は非ポリシロキサン含有モノマーとのラジカル重合により合成できる。ラジカル重合法の一般的原理はよく理解されている。例えば、Odian, "Principles of Polymerization", 2nd edition, John Wiley & Sons, 1981, pp.179-318参照。

本発明による組成物では、25℃で約10,000,000センチストークス以下の粘度を有する未反応シリコーン含有モノマー及びシリコーンマクロマーグラフト化ポリマーを除去することにより、シリコーン含有コポリマーを精製することが望まれる。これは、例えばヘキサン抽出により行える。その反応溶媒から樹脂を乾燥させた後、反応生成物のヘキサン抽出は過剰のヘキサンを反応生成物に加えて、ポリマーの非シリコーン部分のT_g近くまで加熱することにより行える。混合物は約30分間攪拌しながらこの温度で保たれ、室温まで冷却される。ヘキサンは真空吸引により除去される。更に2回のヘキサン抽出サイクルが上記と同様に行われることが好ましい。3回目のサイクル後、生成物と共に残る残留ヘキサンは蒸留及び真空乾燥により除去される。

低分子量ポリシロキサン含有モノマー及びポリマーは超臨界二酸化炭素により溶解され、抽出容器と同一の温度及び圧力に維持された移送ラインで残留ポリマーから移し出される。抽出された物質は抽出容器に集められる。抽出後、系は減圧され、乾燥抽出ポリマーが抽出容器から回収される。

非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂

シリコーン含有ヘアスタイリングコポリマーに加えて、本発明による組成物は第二必須成分として非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂を含んでいる。この非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂は、シリコーン含有ヘアスタイリングコ

ポリマーと一緒にヘア化粧品キャリア中にコロイド分散又は溶解されることが好

ましい。2種のヘアスタイリング剤をヘアスプレー溶媒中に分散及び溶解させておくことは、本発明による組成物で示される優れたヘア感特徴と共に独特なヘアセッティング効果を示す上で重要であると考えられる。

本発明の液体ヘア化粧品組成物の非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂成分にはアニオン系、両性、ノニオン系、カチオン系ポリマー物質又はそれらの混合物がある。本発明による液体ヘア化粧品組成物で使用上好ましいヘアセッティング樹脂はアニオン系又は両性である。

非シリコーン含有ヘアセッティング樹脂は、好ましくは組成物の約0.5～約10重量%、更に好ましくは約1～約5%の量で存在する。本発明で使用に適したヘアセッティング樹脂にはヘア化粧品キャリアに溶解又はコロイド分散しうるあらゆる樹脂を含み、そのキャリアは、好ましい態様において、場合により共溶媒として約15%以内、好ましくは約10%以内、更に好ましくは約7%以内の水を含有できるアルコール溶媒である。溶解性及び分散性は温度及び圧力の環境条件(25℃及び101.3kPa(1Atm))下で決められる。

本発明の組成物で使用上好ましい樹脂にはアニオン系、ノニオン系、両性樹脂及びそれらの混合物がある。本発明で使用上好ましい樹脂は、アクリレート/アクリルアミドコポリマー、ポリビニルメチルエーテル/無水マレイン酸コポリマー、酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー、オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルピロリドン及びメタクリル酸メチルのコポリマー、ポリビニルピロリドン及び酢酸ビニル(VA)のコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール及びクロトン酸のコポリマー、ポリビニルアルコール及び無水マレイン酸のコポリマー、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルグアーガム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン/メタクリル酸エチル/メタクリル酸ターポリマー、酢酸ビニル/クロトン酸/ネオデカン酸ビニルコポリマー、オクチルアクリルアミド/アクリレートコポリマー

、ポリ（メチルビニルエーテル・マレイン酸）のモノエチルエステル、アルミニウムデンプンオクテニルサクシネートとそれらの混合物から選択される。本発明の組成物で使用上特に好ましい樹脂には、商品名ウルトラ・ホールド(Ultra Hold) 8 (RTM) (BASF社) として市販のアクリレート／アクリルアミドコポリマー、商品名ガントレズ(RTM) (GAF社) として市販のポリビニルメチルエーテル／無水マレイン酸コポリマー、商品名ルビセット(Luviset) CA-66 (RTM) (BASF社) として市販の酢酸ビニル／クロトン酸コポリマー、商品名アンホマー(RTM) (ナショナル・スターチ) として市販のオクチルアクリルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、GAFから商品名ホールドEP1 (RTM) として市販のビニルカプロラクタム／ビニルピロリドン／メタクリル酸ジメチルアミノエチルターポリマー、ポリビニルピロリドン、商品名ルビスコル(Luviskol) (RTM)、例えばルビスコルVA64 (PVA／VA60／40) として市販のポリビニルピロリドン及び酢酸ビニルのコポリマーとそれらの混合物がある。本発明による組成物で高度に好ましい樹脂は、ウルトラ・ホールド8 (RTM)、アンホマー(RTM) 及びそれらの混合物である。望ましいヘアセッティングポリマー樹脂の質量平均分子量は通常約2000～約2,000,000の範囲内である。

加えて、カチオン系及びノニオン系樹脂も以下で詳述されるように利用してよい。本発明で使用に適したポリカチオン系ヘアコンディショニングポリマー樹脂は以下で記載されている。本ポリマーについて記載する上で便宜上、ポリマー中に存在するモノマー単位はそれらが誘導されうるモノマーとして称される。カチオン系モノマーは重合性カチオン系出発モノマーから誘導しても、あるいは重合後にカチオン性となるように改質される重合性ノニオン系モノマーから誘導してもよい。

これらのカチオン系不飽和モノマーはカチオン形で重合させても、又はそれらは前駆物質の形で重合させ、その後例えば四級化剤（例えば、モノクロロ酢酸エチル、硫酸ジメチル等）でカチオン性に改質してもよい。好ましいカチオン系モノマーにはメタクリル酸ジメチルアミノエチル、四級化メタクリル酸ジメチルア

ミノエチル、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルイミダゾリウム四級アンモニウムモノマー及びそれらの混合物がある。

ノニオン系モノマーの代表例はメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、2-エチル-1-ブタノール、3-ヘプタノール、ベンジルアルコール、2-オクタノール、6-メチル-1-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキサノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール等のようなC₁-C₂₄アルコールのアクリル又はメタクリル酸エステル（アルコールは約1~24、好ましくは約4~18、更に好ましくは約4~12の炭素原子を有している）；スチレン；クロロスチレン；酢酸ビニルのようなビニルエステル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；アクリロニトリル； α -メチルスチレン；t-ブチルスチレン；ブタジエン；シクロヘキサジエン；エチレン；プロピレン；ビニルトルエン；メトキシエチル（メタ）アクリレート及びブトキシエチル（メタ）アクリレートのようなアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；それらの混合物である。他のノニオン系モノマーにはアリルアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート及びメタクリレート、オレイルアクリレート及びメタクリレート、ベンジ

ルアクリレート及びメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート及びメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート及びメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート及びメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、イソボルニル（メタ）アクリレート等のようなアクリレート及びメタクリレート誘導体がある。

好ましいノニオン系モノマーにはn-ブチルメタクリレート、イソブチルメタ

クリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート及びそれらの混合物がある。

代表的な極性ノニオン系モノマーにはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、メタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリレートアルコール（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートのようなC₂-C₆アクリレートアルコール）、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルピロリドン、メチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、アシラクトン及びビニルピリジン、アリルアルコール、ビニルアルコールとビニルカプロラクタムがある。

本発明で使用上好ましいポリカチオン系ポリマー樹脂にはカチオン系グアーガム、カチオン系多糖類、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド及びアクリルアミドのコポリマー、カチオン系アミノ官能基ホモポリマー、アクリル酸及び／又はメタクリル酸、特にジメチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレートのようなアルキルアミノアルキルアクリレート及びメタクリレートモノマーから誘導されるコポリマー、ポリアルキレンイミン及びエトキシポリアルキレンイミン、ビニルイミダゾリウム／ビニルピロリドン四級アンモニウムコポリマーとそれらの混合物がある。

中和系

本発明のヘアスタイリングポリマーは、液体ヘア化粧品組成物のシャンプー除去性を助けるために、少くとも部分的に中和された形で利用されることが好ましい。本発明による組成物において、ヘア固定ポリマー（例えば、シリコーングラフト化tBA/AAコポリマー）の中和は無機塩基、好ましくはKOHの使用により行われる。しかしながら、有機塩基、好ましくはAMP（アミノメチルプロパノール）と無機及び有機塩基の混合物も、本発明によるヘア化粧品製品で望ましい中和レベルを得るために用いてよい。全体として、利用される各ポリマーの酸性モノマーの約30～約95%、好ましくは約55～約75%、最も好ましくは約60～約70%が塩基で中和されるべきである。

常用されるいかなる有機又は無機塩基も酸性ポリマーの中和に使用できるが、但しそれらは本明細書で示したように利用されるべきである。アルカリ、アルカリ土類及びアミノアルコールの水酸化物が本液体ヘア化粧品組成物で使用に適した中和剤である。

本発明のヘア化粧品組成物中に含有させてよい適切な有機中和剤の例には、アミン、特にアミノアルコール、例えば2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール (AMPD)、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール (AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、2-アミノ-1-ブタノール (AB)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、モノイソプロパノールアミン (MIPA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、トリイソプロパノールアミン (TIPA)、ジメチルステラミン (DMS)、アミノメチルプロパノール (AMP) 及びそれらの混合物がある。

本発明のヘア化粧品組成物で使用上好ましい中和剤は、水酸化カリウム及びナトリウムである。

所定ポリマーを中和する上で要求される塩基の量 g (Z) は、ポリマーの酸価 (A)、ポリマーの量 (W)、塩基の mol wt (B)、酸性部分の mol wt (M) 及び要求される中和度 (N) を考慮にいたした下記計算式から求めることができる：

$$Z(g) = W \times A / 100 \times 1 / M \times B \times N\%$$

下記例では、60%中和レベルまでアクリル酸コポリマー (酸価20) 2.6 g を中和するために必要な KOH の量が計算されている。

$$Z(g) = 2.6 \times 20 / 100 \times 1 / 72 \times 56 \times 0.60$$

$$Z = 0.24 g$$

酸価は、実験的に特定量のポリマーを塩基で滴定するか、又は理論的にコポリマーの原酸性含有率を考慮することにより決定でき、即ち酸モノマー20%のポリマーは20の酸価を有することに注意せよ。

本発明の液体ヘア化粧品組成物はキャリアも含有している。これには、液体ヘア化粧品の溶媒、噴射剤及び他の任意成分を含めて樹脂ヘアスプレー処方で常用

されるあらゆるものがある。キャリアは液体ヘア化粧品組成物中に通常約60～約99.8重量%、好ましくは約68～約98%で存在する。更に好ましくは、キャリアは全組成物の約70～約98重量%で存在する。

本組成物のキャリアで使用に適した有機溶媒には、C₁-C₆アルカノール、カルビトール、アセトン及びそれらの混合液がある。本組成物で使用上好ましいC₁-C₆アルカノールはエタノール、イソプロパノール及びそれらの混合液のようなC₂-C₄一価アルコールである。

本発明による液体ヘア化粧品組成物は、0～約15重量%の水、好ましくは0～約10重量%、更に好ましくは0～5重量%の水を含有している。

可塑剤

本発明による液体ヘア化粧品組成物の性能は、組成物中への非揮発性可塑剤の任意配合により改善できる。可塑剤は本発明による組成物中に通常25%以内、

好ましくは1～20%、更に好ましくは1～15%のレベルで存在する。本明細書で用いられる、可塑剤に関して“非揮発性”とは、可塑剤が大気圧及び25℃で本質的に蒸気圧を示さないことを意味する。ポリマー液体ビヒクル溶液はヘア化粧品キャリアが蒸発しているときに実質的可塑剤重量喪失を起こすべきでなく、その理由はこれが使用中にポリマーの可塑化を過度に減少させることがあるためである。本発明で有用な可塑剤は約250℃以上の沸点を通常有しているべきである。

可塑剤は当業界で周知であり、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, second edition, Volume 15, pp.720-789(John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968)の主題“Plasticizers”と、J.Kern Sears及びJ.R.Darby, The Technology of Plasticizers(John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982)で一般的に記載されている。様々な可塑剤が開示されている、特にSears/Darby, Table A.9, pages 983-1063の付表参照。

本発明の組成物で使用に適した可塑剤には環式及び非環式双方の非揮発性物質がある。非揮発性可塑剤の適切なカテゴリーにはアジペート、フタレート、イソフタレート、アゼレート、ステアレート、シトレート、トリメリテート、シリコ

ーンコポリオール、イソC₁₄-C₂₂アルコール、メチルアルキルシリコーン、カーボネート、セバケート、イソブチレート、オレエート、ホスフェート、ミリスレート、リシノレエート、ペラルゴネート、バレレート、カンファー、グリコール、アミン誘導体、選択された短鎖アルコール及びヒマシ油がある。

本発明で使用上特に好ましい可塑剤にはグリコール及びシトレートベース可塑剤、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、アセチルトリ-*n*-ブチルシトレート、トリ-*n*-ブチル及びアセチルトリ-2-エトキシヘキシルシトレート〔ファイザー(Pfizer)から商品名シトロフレックス(Citroflex)(RTM)として供給〕と、グリセリン、アミノメチルプロパノール(AMP)、ジソ

ブチルアジペート(DIBA)及びイソプロパノールがある。

噴射剤

本組成物はエアゾール又は非エアゾール形態でヘアスプレーとして処方できる。エアゾールヘアスプレーが望まれるならば、噴射剤が組成物中に含有されなければならない。この剤は容器から他の物質を噴射して、ヘアスプレー特徴を形成することに関与している。

噴射ガスはエアゾール容器に常用されるいかなる液化ガスでもよい。好ましくは、噴射剤又はその混合物の密度は、純粋な噴射剤が容器から噴出しないように1以下である。噴射剤としての使用に適した物質の例は、単独で又は混合して用いられるトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジメチルエーテル、例えばデュポン(Du Pont)供給のジメル(Dimel)152A(RTM)、プロパン、*n*-ブタン、イソブタンと、プロパンブタン、例えばCAP80(RTM)である。ジメル152A(RTM)及びプロパンブタンが好ましい。

噴射ガスの量はエアゾール業界で周知の標準ファクターにより支配される。ヘアスプレーの場合、噴射剤のレベルは通常全組成物の約10~約40%、好ましくは約20~約30%である。ジメチルエーテルのような噴射剤が蒸気圧抑制剤(例えば、トリクロロエタン又はジクロロメタン)を利用するならば、ある量の抑制剤が噴射剤の一部として含有される。

本発明のヘア化粧品組成物は慣用的処方とミックス技術を用いて製造できる。本発明の組成物はポリマーをエタノールに加えて、溶解するまで数時間ミックスすることにより行える。次いで可塑剤及び中和成分が加えられ、得られた溶液が攪拌される。次いで水、エタノール及び香料のような残留成分が添加できる。

本発明のヘア化粧品組成物の製造方法は例中で更に詳しく記載されている。

一方、噴射剤がアメリカン・ナショナル・カン社(American National Can Corp.)から商品名セプロ(SEPRO)として販売されるタイプの2区画缶のような特製容器の使用によりヘアスプレー組成物との接触から分離されている加圧エアゾールディスペンサーが使用できる。

他の適切なエアゾールディスペンサーは、噴射剤が使用前にポンプ又は相当装置によりディスペンサー中に充填できる圧縮空気であることにより特徴付けられるものである。このようなディスペンサーは1978年3月7日付OlofssonのUS-A-4,077,441及び1989年7月25日付TerStegéのUS-A-4,850,577明細書で記載されている。使用に適した圧縮空気エアゾール容器も、プロクター&ギャンブル社(The Procter & Gamble Company)によりそれらの商品名バイダル・サスーン・エアスプレー(VIDAL SASSOON AIRSPRAY)(RTM)ヘアスプレーとして現在市販されている。

慣用的非エアゾールポンプスプレーディスペンサー、即ち噴霧器も使用できる。

他の成分

本発明の液体ヘア化粧品組成物は、様々な非必須任意成分、例えば保存剤、界面活性剤、ブロックポリマー、増粘剤及び粘度調整剤、電解質、脂肪アルコール、pH調整剤、香油、香料溶解剤、金属イオン封鎖剤；皮膚軟化剤；様々なラノリン成分のような潤滑剤及び浸透剤；タンパク質加水分解産物及び他のタンパク質誘導体；エチレン付加物及びポリオキシエチレンコレステロール；日焼け止め剤；揮発性及び非揮発性シリコン液も含有することができる。このような慣用的任意成分、例えばアニオン系（例えば、ナトリウムアルキルサルフェート）、ノニオン系（アミノオキシド）、両性（脂肪族二級又は三級アミン誘導体）、双

極性（脂肪族四級アンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウム誘導体）及びフッ素化界面活性剤〔例えば、ゾニル(Zonyl)F S K (RTM)〕のような界面活性剤；長鎖脂肪酸のジエタノールアミドのような増粘剤及び粘度調整剤；B A S Fヤンドット(BASF Wyandotte)供給のプルロニック(Pluronic)(RTM)F 8 8のようなエチ

レンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックポリマー；セテアリルアルコールのような脂肪アルコール；塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム及びエチルアルコールのような粘度調整剤；土類及びアルカリ土類金属塩のような電解質；四級アンモニウムイオン、カチオン性アミン及びハロゲンイオン；クエン酸、コハク酸、水酸化ナトリウム及びトリエタノールアミンのようなpH調整剤；フロラシンズ(Florasynt)(RTM)香料のような香油；ポリエチレングリコール脂肪酸エステルのような香油溶解剤；エチレンジアミン四酢酸のような金属イオン封鎖剤は当業者に周知である。これら任意物質の各々は組成物の約0.05～約5重量%、好ましくは約0.1～約3%のレベルで存在することができる。

本発明の液体ヘア化粧品組成物は、本発明のヘアスタイリング／保持効果を示すために、常法で用いられる。このような方法は、通常ヘアがスタイリングされる前、後又は双方で乾燥又は湿ったヘアに有効量の製品をスプレーすることからなる。“有効量”とはヘアの長さ及びテクスチャーを考慮して望ましいヘアボリューム及びスタイル効果を示すために十分な量を意味する。

本発明は下記非制限例で説明される。

例中、すべての濃度は他で指摘されないかぎり100%活性ベースに基づき、略号は下記名称を有する：

シリコーンコポリマー：60%アクリル酸t-ブチル／20%アクリル酸／
20%シリコーンPDMS。150,000の重量平均分子量
(SECで測定)

非Siコポリマー1：アンホマー(RTM)

非Siコポリマー2：ウルトラ・ホールド8(RTM)

KOH：45%水酸化カリウム、55%水及びその他を含有した水酸化カリウム

溶液

AMP: 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール

DRO水: 二重逆浸透水

溶媒: エタノール

例 I ~ VI

以下は、ポンプスプレーディスペンサーに適したヘアスプレー組成物の形態をした、本発明で代表的な液体ヘア化粧品組成物である:

	I	II	III	IV	V	VI
Si含有コポリマー	0.5	6.0	4.5	5.0	2.0	3.0
非Siコポリマー1	4.5	0.5	-	1.0	-	2.0
非Siコポリマー2	-	-	0.5	-	3.0	-
KOH中和されたポリ%	60	55	60	50	55	60
AMP中和されたポリ%	0	5	0	10	0	0
DRO水	7	0	7	0	0	7

残部

エタノールで100%まで

残部はエタノールと任意成分、例えば可塑剤、香料及び界面活性剤を含有している。

ヘアスプレー処方剤はポリマーをエタノールに直接加えることにより作る。磁気又は空気駆動スターラーを用いて、ポリマーが溶解するまで、典型的には約1~2時間諸成分をミックスする。次いで中和剤を加え、プレミックス中にミックスする。次いで任意成分及び水を適宜に組成物中にミックスする。

上記組成物は優れた透明性を有し、ヘアに適用されたとき優れたヘア感及び良好なスタイル保持性を呈する。

例VII~XII

以下は、エアゾールディスペンサーに適したヘアスプレー濃縮組成物の形態をした、本発明で代表的な液体ヘア化粧品組成物である:

	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Si含有コポリマー	8.0	4.0	4.0	4.5	1.0	2.0
非Siコポリマー1	2.0	-	1.0	-	-	2.0
非Siコポリマー2	-	0.5	-	0.5	8.0	-
KOH中和されたポリ%	60	55	55	60	60	50
AMP中和されたポリ%	0	5	5	10	0	5
DRO水	0	0	5	5	10	10
残部	エタノールで100%まで					

例I～VIのように、残部はエタノールと任意成分、例えば可塑剤、香料及び界面活性剤を含有できる。上記組成物は例I～VIのように作る。濃縮液を慣用的エアゾールスプレー缶に詰め、23：77の噴射剤：濃縮液重量比でCAP80（プロパン／ブタン）（RTM）のような慣用的液化噴射剤で充填する。

上記組成物は優れた透明性と、長期及びストレス温度安定特性を有し、ヘアに適用されたとき優れたヘア感及び良好なスタイル保持性を呈する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/05253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(5) :A61K 7/11 US CL :424/71 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 424/71, 70 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US, A, 5,120,531 (WELLS ET AL) 09 June 1992, see columns 3, 13 and 15.	1-3, 17		
X	US, A, 5,106,609 (BOLICH, JR ET AL) 21 April 1992, see columns 21-25.	1-3, 17		
A	US, A, 4,728,571 (CLEMENS ET AL) 01 March 1988, see column 3.	1-3, 17		
A	US, A, 4,693,935 (MAZUREK) 15 September 1987, see columns 4-5.	1-3, 17		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 01 AUGUST 1994		Date of mailing of the international search report SEP 27 1994		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer SALLY GARDNER Telephone No. (703) 308-2351		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/05253

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 4-16
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

- (72)発明者 ドッズワース, エマ ルイーズ
イギリス国サリー、カベル、ウェア、ス
トリート、スタイルハースト、コテージ
(番地なし)
- (72)発明者 チェンバーズ, ギリアン
イギリス国ミドルセックス、ステインズ、
アベニュー、ロード、6、フラット、5
- (72)発明者 スキーバ, ウィリアム トーマス
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、
シブリー、アベニュー、4218

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成11年(1999)11月9日

【公表番号】特表平8-511800
 【公表日】平成8年(1996)12月10日
 【年通号数】
 【出願番号】特願平7-502799
 【国際特許分類第6版】

A61K 7/11
 【F1】
 A61K 7/11

特 許 補 正 書

平成 11 年 9 月 21 日

特 許 庁 長 官 殿

事 務 的 表 示

平成 7 年特許願第 502799 号

2 発明の名称

ヘパ化性面糊組成物

3 補正をする者

ザ・プロダクト・エンド・ギャンブル
 カンパニー

4 代 理 人

東京府千代田区丸の内3丁目2番2号
 協栄特許法律事務所内
 【電話 東京 (3211)2321 大代表】

代表者 代表者 代表者

5 補正の目的

補正日 平成 年 月 日

6 補正により補正する請求項の範囲

7 補正対象の範囲 請求の範囲

8 補正対象の範囲 請求の範囲

9 補正の内容

請求の範囲を元の通りに補正する。

請求の範囲

1. (a) ビニルポリマー主鎖と、その主鎖にグラフト化された重量平均分子重約1000〜約50,000のシリコーン含有マクロマーとを有するシリコーン含有ポリカルボン酸ヘアスタイリングポリマー約0.1〜約10重量% (酸ベース) ;

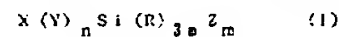
(b) 非シリコーン含有ヘアスタイリング樹脂約0.01〜約10重量% ;

及び

(c) ヘアへの適用に向けたキャリアを含む液体 ;

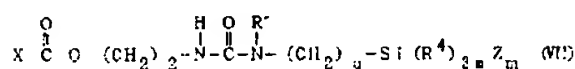
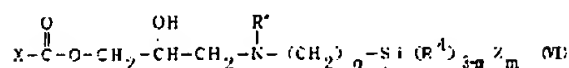
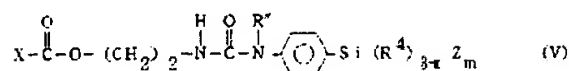
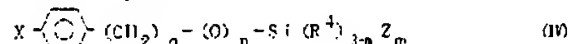
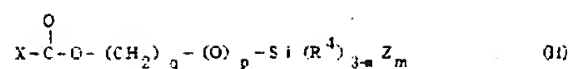
を含んでなる液体ヘパ化性組成物。

2. シリコーン含有マクロマーが、下記一般式 (I) を有する :



(上記式中、Xはビニル基である ; Yは二価結合基である ; Rは水素、アルキル、アリアル、アルキルアミノ、トリアルキルシロキシ又はアルコキシである ; Zは少くとも約500の数平均分子量を有する一価のシロキサンポリマー部分である ; nは0又は1である ; mは1〜3の整数である) 、請求項1に記載の液体ヘパ化性組成物。

3. シリコーン含有コポリマーが、親水性カルボキシレート含有極性モノマー (B) 、場合により、Bと共重合しうる親油性極性ラジカル重合性ビニルモノマー (A) 、及び、ポリジメチルシロキサンに基づき1000〜50,000の数平均分子量を有するシリコーン含有マクロマー (C) からなり、10,000〜1,000,000の数平均分子量を有し ; マクロマー (C) が下記一般式 (II〜VII) を有する1以上のモノマーから選択され :



(上記式中、mは1、2又は3である；pは0又は1である；R⁴はアルキル又は水素である；qは2～6の整数である；λは以下の通りである：



(R¹は水素又は-COOHである；R²は水素、メチル又は-CH₂-COOHである)；λは以下の通りである：



アクリル酸/メタクリル酸イソブチル/PDMSマクロマー・20,000mw (10/70/20)

アクリル酸/メタクリル酸メチル/PDMSマクロマー・20,000mw (40/40/20)

アクリル酸/メタクリル酸ノブドイル/PDMSマクロマー・20,000mw (25/65/15)

アクリル酸/メタクリル酸メトキシエチル/PDMSマクロマー・20,000mw (60/25/15)

アクリル酸/PDMSマクロマー・20,000mw (80/20)

及びそれらの混合物から選択される、請求項1～8のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

10. シリコン含有ヘアスタイリングコポリマーが、90,000～300,000の範囲内の分子量を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

11. 非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂が、アニオン系、ノニオン系、両性、カチオン系ポリマー物質又はそれらの混合物、好ましくはアニオン系又は両性ポリマー物質である、請求項1～10のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

12. 非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂が、約40,000～約150,000の分子量を有し、ヘア化粧品キャリア系に溶解又は分散しうる、請求項1～11のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

13. 非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂が、オクテイルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、ポリビニルメチルエーテル/無水マレイン酸コポリマー、ポリビニルピロリドン(PVP)、PVP/酢酸ビニル(VA)コポリマー及びそれらの混合物から選択される、請求項1～12のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

14. シリコン含有ヘアスタイリングコポリマー/非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂の比率が、約1000:1～約1:1000、好ましくは約100:1～約1:100、更に好ましくは約10:1～約1:10、特に約

(R⁴はアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アリール又はヒドロキシルである；rは5～700の整数である)；シリコン含有コポリマーが、0～98%のモノマーA、1～98%のモノマーB及び0.1～50%のモノマーCからなる、請求項1又は2に記載の液体ヘア化粧品組成物。

4. シリコン含有コポリマーが、5～92重量%のモノマーA、7.5～80重量%のモノマーB及び0.1～50%のモノマーCからなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

5. モノマーAが、C₁～C₁₈アルコールのアクリル酸エステル、C₁～C₁₈アルコールのメタクリル酸エステル、スチレン、ポリスチレンマクロマー、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン、α-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、フタジエン、シクロヘキサジエン、エチレンブレン、ビニルトルエン及びそれらの混合物から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

6. モノマーAが、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリル酸1-ブチル、メタクリル酸1-ブチル及びそれらの混合物から選択される、請求項3に記載の液体ヘア化粧品組成物。

7. モノマーBが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸の半エステル、クロトン酸、イタコン酸及びそれらの混合物から選択され、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸及びそれらの混合物から選択される、請求項1～6のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

8. シリコン含有マクロマーが、p=0及びq=3、m=1、R⁴-アルキル、R¹-水素、R²-メチルの一般式(II)を有する、請求項3～7のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

9. シリコン含有コポリマーが：アクリル酸/メタクリル酸n-ブチル/ポリジメチルシロキサン(PDMS)マクロマー・20,000mw (10/70/20)アクリル酸/メタクリル酸イソブチル/PDMSマクロマー・20,000mw (20/60/20)

5:1～約1:5である、請求項1～13のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

15. シリコン含有ヘアスタイリングコポリマーのレベルが、約0.5～約8重量%、好ましくは約1～約6%である、請求項1～14のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

16. 非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂のレベルが、約0.05～約8重量%、好ましくは約0.1～約4%である、請求項1～15のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

17. シリコン含有ヘアスタイリングポリマー及び非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂の総レベルが、約0.11～約20重量%、好ましくは約0.5～約15%、更に好ましくは約1～約10%である、請求項1～16のいずれか一項に記載の液体ヘア化粧品組成物。

18. ヘアスプレー組成物と、ヘアスプレー組成物を含有及びスプレーするためのスプレーディスペンサー手段とからなり、ヘアスプレー組成物が：

(a) ビニルポリマー主鎖と、その主鎖にグラフト化された重量平均分子量約1000～約50,000のシリコン含有マクロマーとを有するシリコン含有ポリカルボン酸ヘアスタイリングコポリマー約0.1～約10重量% (酸ベース)；

(b) 非シリコン含有ヘアスタイリング樹脂約0.01～約10重量%；及び

(c) ヘアへの適用に向けたキャリアを含む液部；を含んでなる液体ヘア化粧品。